

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001755

International filing date: 19 February 2005 (19.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 009 311.3
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP05/01755

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 009 311.3

Anmeldetag: 26. Februar 2004

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines
Propargylalkohols und eines Allylalkohols

IPC: C 07 C, C 07 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

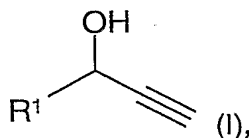
München, den 11. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Klostermeyer

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



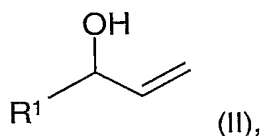
10 in der R¹ einen C₁₋₃₀-Alkyl-, C₃₋₈-Cycloalkyl-, C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl-, C₆₋₁₄-Aryl-, C₇₋₂₀-Alkoxyaryl-, C₇₋₂₀-Aralkyl-, C₇₋₂₀-Alkylaryl-Rest oder H bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass man einen entsprechenden Aldehyd der Formel R¹-CHO mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats umsetzt.

- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 50°C durchführt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei Absolutdrücken im Bereich von 1 bis 30 bar durchführt.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehyd und das Acetylen in einem Molverhältnis im Bereich von Aldehyd : Acetylen = 1:1 bis 1:10 eingesetzt werden.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Menge an Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat im Bereich von 1 bis 10 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd, liegt.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ einen C₄₋₁₀-Alkyl- oder Phenyl-Rest bedeutet.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ n-Pentyl oder 3-Heptyl bedeutet.
- 35 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Umsetzung zum Propargylalkohol ein Strom enthaltend Acetylen und Ammoniak, ein Strom enthaltend den Aldehyd und ein Strom enthaltend das Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat gleichzeitig in einen Reaktor dosiert werden.

2

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkoholat um ein C₁₋₄-Alkoholat handelt.
- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Alkalimetall um Natrium oder Kalium handelt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Erdalkalimetall um Magnesium oder Calcium handelt.
- 10 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallalkoholat oder Metallhydroxid in einem Alkohol gelöst oder suspendiert ist.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetallalkoholat in dem Alkohol, der dem Alkoholat durch Protonierung entspricht, gelöst oder suspendiert ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel II



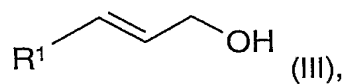
20

in der R¹ eine Bedeutung gemäß der vorhergehenden Ansprüche hat, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Propargylalkohol der Formel I mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche herstellt und danach mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umsetzt.

25

- 30 15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man den Propargylalkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Kohlenmonoxid (CO) umsetzt.
16. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator Pd, optional dotiert mit Elementen der III., IV., V., VI. Hauptgruppe und/oder der I., II., III., VI., VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, enthält.
- 35 17. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Hydrierkatalysator um einen Dünnschichtkatalysator handelt.

18. Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel III



5

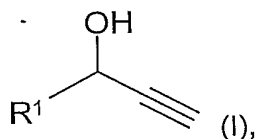
in der R¹ eine Bedeutung gemäß der vorhergehenden Ansprüche hat, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Allylalkohol der Formel II mit einem Verfahren gemäß einem der vier vorhergehenden Ansprüche herstellt und danach eine 1,3-Allylumlagerung durchführt.

10

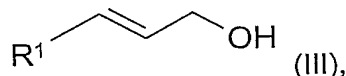
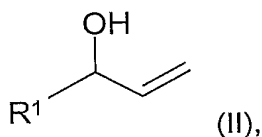
Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols und eines Allylalkohols

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



- 10 in der R^1 einen C_{1-30} -Alkyl-, C_{3-8} -Cycloalkyl-, C_{2-20} -Alkoxyalkyl-, C_{6-14} -Aryl-, C_{7-20} -Alkoxyaryl-, C_{7-20} -Aralkyl-, C_{7-20} -Alkylaryl-Rest oder Wasserstoff (H) bedeutet, und Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formeln II und III



15

ausgehend von dem erfindungsgemäß hergestellten Propargylalkohol I.

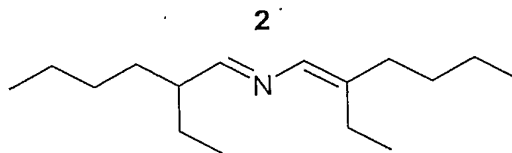
- 20 Die kontinuierliche Ethinylierung von Ketonen mit Acetylen in flüssigem Ammoniak mit katalytischen Mengen Base (meist KOH oder K-Methylat in einem polaren, protischen Solvens; 10 bis 40°C; 20 bar) ist z.B. beschrieben in DE-B-12 32 573 (SNAM S.p.A.).

- 25 Die Herstellung von tertiären Propargylalkoholen durch Umsetzung von Ketonen, insbesondere Methyl-alkyl-ketonen, mit Acetylen in Gegenwart von NH_3 und einer Base ist auch aus EP-A2-1 256 560 (BASF AG) bekannt.
Bei Teilumsätzen von nur 50 bis 95 % werden Selektivitäten > 90 % erzielt.

- 30 Basenkatalysierte Umsetzungen von Aldehyden sind weitaus schwieriger mit hohen Selektivitäten durchzuführen, da Aldehyde im Gegensatz zu Ketonen eine wesentliche höhere Reaktivität aufweisen und zu unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. Aldolkondensations-Produkten, führen.

- 35 Insbesondere die Umsetzung von Aldehyden in Gegenwart eines basischen Katalysators, hergestellt aus Ammoniak und einer Brönstedt-Base, führt aufgrund der hohen Reaktivität der Aldehyde zu weiteren Nebenprodukten wie Iminen und α,β -ungesättigten Iminen.

Z.B. tritt beim Einsatz von 2-Ethylhexanal als Nebenprodukt das Imin der Formel



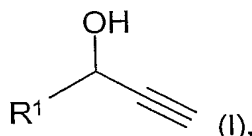
auf.

- 5 Die Ethinylierung von 2-Ethylhexanal kann bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck mit stöchiometrischen Mengen an NaOMe in THF (10 Gew.-%ige Lösung) in einem Autoklaven kontinuierlich durchgeführt werden.

- 10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von sekundären Propargylalkoholen aufzufinden. Das Verfahren soll bei hohen Aldehyd-Umsätzen und hohen Selektivitäten (bezogen auf den Aldehyd) den entsprechenden Propargylalkohol in hohen Ausbeuten und Raum-Zeit-Ausbeuten liefern. Durch den hohen Aldehyd-Umsatz (> 95 %, insbesondere > 98 %) wird keine Rückführung von unumgesetzten Aldehyd in die Synthese notwendig, was eine besonders wirtschaftliche Fahrweise ermöglicht.

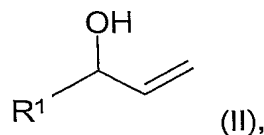
[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ,Produktmenge / (Katalysatorvolumen • Zeit)' (kg/(l_{Kat.} • h)) und/oder ,Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)' (kg/(l_{Reaktor} • h))].

- 20 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



- 25 in der R¹ einen C₁₋₃₀-Alkyl-, C₃₋₈-Cycloalkyl-, C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl-, C₆₋₁₄-Aryl-, C₇₋₂₀-Alkoxyaryl-, C₇₋₂₀-Aralkyl-, C₇₋₂₀-Alkylaryl-Rest oder H bedeutet gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen entsprechenden Aldehyd der Formel R¹-CHO mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats umsetzt.

- 30 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel II



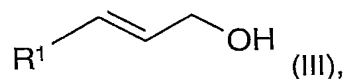
- 35 in der R¹ eine wie oben angegebene Bedeutung hat, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Propargylalkohol der Formel I mit einem Verfahren

3

wie oben beschrieben herstellt und danach mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umsetzt.

Darüber hinaus wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formel III

5



in der R^1 eine wie oben angegebene Bedeutung hat, gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Allylalkohol der Formel II mit einem Verfahren wie

10 oben beschrieben herstellt und danach eine 1,3-Allylumlagerung durchführt.

Unerwartet wurde gefunden, dass sich die reaktiveren Aldehyde $\text{R}^1\text{-CHO}$ im Vergleich zu dem in EP-A2-256 560 (BASF AG) beschriebenen Verfahren mit Methylketonen bei höherem Umsatz und höherer Selektivität zu den entsprechenden Propargylalkoholen I

15 ethinylieren lassen und somit auf aufwändige Rückführungen, bedingt durch Teilumsatz, verzichtet werden kann oder zumindest die Rückführströme deutlich verkleinert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I

20 lässt sich wie folgt ausführen.

Die Ethinylierung lässt sich diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren oder auch Autoklaven durchführen.

25 Die Umsetzung wird im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 50°C, insbesondere 10 bis 40°C durchgeführt.

Im Allgemeinen erfolgt die Umsetzung bei Absolutdrücken im Bereich von 1 bis 30 bar, insbesondere 15 bis 25 bar, z.B. bei 20 bar.

30

Der Aldehyd $\text{R}^1\text{-CHO}$ und das Acetylen werden in der Regel in einem Molverhältnis im Bereich von Aldehyd : Acetylen = 1:1 bis 1:10, bevorzugt Aldehyd : Acetylen = 1:2 bis 1:4, eingesetzt.

35 Die katalytische Menge an Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Mol%, insbesondere im Bereich von 2 bis 5 Mol%, bezogen auf den eingesetzten Aldehyd.

40 Für den Katalysator kann jedes beliebige Alkalimetallhydroxid (Alkalimetall = Li, Na, K, Rb, Cs), Erdalkalimetallhydroxid (Erdalkalimetall = Be, Mg, Ca, Sr, Ba) oder Alkalimetallalkoholat (Alkalimetall = Li, Na, K, Rb, Cs) verwendet werden.

Natriummethanolat, Kaliummethanolat, Natriumhydroxid und insbesondere Kaliumhydroxid werden jedoch bevorzugt.

Die Verwendung von Kaliummethanolat setzt die Bildung von Nebenprodukten noch weiter herab.

5

Wird eine katalytische Menge eines Alkalimetallalkoholats eingesetzt, handelt es sich beim Alkoholat bevorzugt um ein C₁₋₄-Alkoholat.

10

Das Hydroxid und das Alkoholat können als eine Lösung oder Suspension in einem Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. C₁₋₄-Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol) oder einem Ether (z.B. THF, MTBE) eingesetzt werden.

Bevorzugt ist das Alkalimetallalkoholat in dem Alkohol, der dem Alkoholat durch Protonierung entspricht, gelöst.

15

Das Molverhältnis von Acetylen zu Ammoniak, der unter den Reaktionsbedingungen vollständig oder teilweise flüssig oder in flüssiger Phase vorliegt, beträgt im Allgemeinen im Bereich von 3:7 bis 3:16, insbesondere im Bereich von 3:7 bis 3:12.

20

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die Ausbeuten bezogen auf den eingesetzten Aldehyd je nach Reaktionszeit, die im Allgemeinen im Bereich von 10 Min. bis 1 h liegt, sehr hoch (85 bis 97 %), insbesondere praktisch quantitativ (> 97 bis 100 %).

25

Die Umwandlungsgrade sind auch bereits in ziemlich kurzen Zeitabschnitten gut, nach etwa 30 Stunden kann eine Umwandlung (ein Aldehyd-Umsatz) > 95 %, insbesondere 96 bis 99 %, erreicht werden.

30

In einer besonderen Ausführungsform wird der Reaktor über Dosierpumpen mit einer Lösung von Acetylen in Ammoniak z.B. aus einem Vorratsbehälter und einer Katalysatorlösung aus einem anderen Vorratsbehälter befüllt. Die Zudosierung des Aldehyds erfolgt aus einem dritten Vorratsbehälter in den gewünschten Mengenverhältnissen.

35

In dieser bevorzugten Fahrweise wird nicht zunächst der Aldehyd in Ammoniak gelöst und die Base (z.B. KOH, Kaliumalkoholat oder Natriumalkoholat) anschließend zugegeben.

40

Vielmehr hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn eine gleichzeitige Durchmischung aller Reaktionspartner erfolgt. Dies kann z.B. durch Einlösen von Acetylen in Ammoniak, z.B. durch einen statischen Mischer, und anschließendes gleichzeitiges Dosieren aller Reaktionspartner (Acetylen in Ammoniak, Lösung des Hydroxids oder Alkoholats, Aldehyd), z.B. über ein Mischkreuz, erreicht werden.

5

Gemäß dieser Verfahrensvariante werden demnach zur Umsetzung zum Propargylalkohol ein Strom enthaltend Acetylen und Ammoniak, ein Strom enthaltend den Aldehyd und ein Strom enthaltend das Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid oder Alkalimetallalkoholat gleichzeitig in den Reaktor dosiert.

5

R¹ kann die folgenden Reste bedeuten:

H (Wasserstoff),

- 10 C₁₋₃₀-Alkyl, insbesondere C₁₋₁₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, 3-Heptyl-, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl,
- 15 C₃₋₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl,
- 20 C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, insbesondere C₂₋₄-Alkoxyalkyl,
- 25 C₆₋₁₄-Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl,
- C₇₋₂₀-Alkoxyaryl, wie o-, m- oder p-Methoxyphenyl und o-, m- oder p-Ethoxyphenyl,
- 30 C₇₋₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl,
- und
- 35 C₇₋₂₀-Alkylaryl, bevorzugt C₇₋₁₂-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl.
- 40

Als Aldehyde der Formel $R^1\text{-CHO}$ werden im erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere solche mit $R^1 = \text{C}_{4-10}\text{-Alkyl}$ oder Phenyl, wie 2-Ethylhexanal, n-Hexanal und Benzaldehyd, eingesetzt.

- 5 Bevorzugt werden auch Aldehyde eingesetzt, die am α -C-Atom eine C-Verzweigung aufweisen.

- 10 Die mit dem erfindungsgemäßen Ethinylierungs-Verfahren bevorzugt hergestellten Alkohole sind insbesondere 4-Ethyl-oct-1-in-3-ol, Oct-1-in-3-ol und 3-Phenyl-1-propin-3-ol.

- 15 Anwendbare Verfahren und Katalysatoren zur selektiven Hydrierung von Alkinen zu Alkenen, insbesondere Propargylalkoholen zu Allylalkoholen, sind dem Fachmann bekannt. Z.B. sei auf den in EP-A1-827 944 und EP-A2-1 256 560 (beide BASF AG) offenbarten Stand der Technik verwiesen.

Zur Selektivitätssteigerung kann dem Wasserstoff Kohlenmonoxid (CO) zugesetzt werden.

- 20 Die eingesetzten Hydrierkatalysatoren enthalten ein katalytisch aktives Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Pd, und optional weitere Elemente, wie Elemente der III., IV., V., VI. Hauptgruppe und/oder der I., II., III., VI., VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente zur Dotierung.

- 25 Bei den Katalysatoren handelt es sich bevorzugt um Dünnschichtkatalysatoren, die z.B. durch Bedampfen oder Besputtern (siehe z.B. EP-A-564 830 und EP-A-412 415) oder vorzugsweise durch Tränkung (siehe z.B. EP-A-827 944 und EP-A1-965 384) hergestellt werden. Die Katalysatoren können aber auch in Form von anderen Formkörpern, wie z.B. Strängen oder Tabletten, eingesetzt werden.

- 30 Als Aktivkomponenten und Trägermaterial sind die in EP-A-827 944 genannten gut geeignet. Die äußere Form der Katalysatoren ist ebenfalls in EP-A-827 944 und den darin zitierten Referenzen beschrieben.

- 35 In einer besonderen Ausgestaltung wird die selektive, bevorzugt kontinuierliche, Hydrierung der Alkine in Flüssigphase an Dünnschichtkatalysatoren mit Wasserstoff oder einem Gasgemisch, das neben Wasserstoff noch geringe Mengen CO enthalten kann, durchgeführt. Die Hydrierung wird in Anlehnung an EP-A2-1 256 560 bevorzugt in einem System aus zwei Reaktoren (Haupt- und Nachreaktor) ggf. mit Rückführungen
40 bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur durchgeführt.

7

Die Dünnschichtkatalysatoren beinhalten bevorzugt Palladium als Aktivmetall und ggf. einen oder mehrere Promotoren, wobei Ag und Bi bevorzugt sind. Die Herstellung der Dünnschichtkatalysatoren erfolgt bevorzugt durch Tränkung eines Metallgewebes oder -gestrickes mit einer Lösung, die Aktivmetall und ggf. Promotoren enthält. Die Dünnschichtkatalysatoren werden bevorzugt in Form von Monolithen eingesetzt, die z.B. gemäß EP-A-827 944 vor oder nach der Tränkung aus dem Trägermaterial hergestellt werden können.

Auch anwendbare Verfahren und Katalysatoren zur selektiven 1,3-Allylumlagerung von sekundären Allylalkoholen zu primären Allylalkoholen, sind dem Fachmann bekannt. Z.B. sei auf den in WO-A1-02/24617 (BASF AG) und den dort zitierten Quellen offenbarten Stand der Technik verwiesen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Ethinylierungs-Verfahren in Verbindung mit Partialhydrierung und gegebenenfalls 1,3-Allylumlagerung bevorzugt hergestellten Alkohole sind insbesondere 4-Ethyl-oct-1-en-3-ol, Oct-1-en-3-ol, 3-Phenylprop-1-en-3-ol und Zimtalkohol (3-Phenyl-2-propen-1-ol).

Die Reinigung der mit den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkohole erfolgt bevorzugt destillativ, z.B. auch in Trennwandkolonnen.

Die Produktalkohole der erfindungsgemäßen Verfahren finden z.B. in Riechstoffen oder als Schmiermittel bei Erdölbohrungen Verwendung.

25 Beispiele

1. Ethinylierung und Partialhydrierung von 2-Ethylhexanal

2-Ethylhexanal (2-EH) (Reinheit: 98,9 GC-Fl.%) wurde mit Acetylen und katalytischen Mengen Kaliummetholat in Methanol (32 Gew.-%ig) in flüssigem Ammoniak zum entsprechenden Acetylenalkohol Ethyloctinol umgesetzt. Der aktive Katalysator ist wahrscheinlich ein durch Ammoniak stabilisierter Kalium-Acetylid-Komplex. Es erfolgte eine gleichzeitige Durchmischung aller Reaktionspartner in einem Mischkreuz.

In einer zweiten Stufe wurde der gebildete Acetylenalkohol Ethyloctinol an einen Dünnschichtkatalysator mit Wasserstoff partiell zum entsprechenden Allylalkohol Ethyloctenol hydriert.

Die Analytik zu diesem Beispiel wurde, wenn nicht anders erwähnt, mittels Gaschromatographie durchgeführt.

40

Im Detail:

a) Ethinylierung in Gegenwart von NH_3/KOMe (kontinuierlich betriebene Anlage):

- 5 Als Reaktor diente ein 1073 ml Edelstahlreaktor mit ‚Plug-Flow-Charakteristik‘ (Reaktionsrohr mit 6 mm Innendurchmesser). In den Reaktor wurden kontinuierlich 330 g/h 2-Ethylhexanal, 179 NI/h Acetylen (NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen), 688 g/h NH_3 und 8,2 g/h Kaliummetholat-Lösung in Methanol (32 Gew.-%ig) gepumpt. Die Dosierung aller drei Ströme erfolgte mengengeregelt in
- 10 den Reaktor. Acetylen wurde vor der Dosierung in den Reaktor über einen Mischer in Ammoniak eingelöst. Stöchiometrien der Zuläufe:

Dosierung: $2\text{-EH} / \text{NH}_3 / \text{C}_2\text{H}_2 / \text{KOMe} = 1 / 15,9 / 3,1 / 0,015$
(berechnet in [mol/mol Aldehyd]),

15

Verweilzeit: 30,5 Min., Temperaturprofil: 38°C Reaktoreingang, 34°C Reaktorausgang. Der Reaktionsaustrag erfolgte druckgeregelt (20 bar +/- 0,05 bar). Die Entgasung erfolgte in drei Stufen:

- 20 1. Flash-Topf bei 90°C, 1013 mbar
2. Dünnschichtverdampfer bei 50°C, 1013 mbar
3. Entgaser bei 40°C, 150 mbar

- 25 Die Neutralisation und Hydrolyse erfolgte mit 307 g/h Wasser und 2,5 NI/h CO_2 -Gas in einem Mischer bei 75°C. Nach Phasentrennung in einem Koaleszenzfilter (50 μm) bei 70°C erfolgte die Trocknung der organischen Phase in einem weiteren Dünnschichtverdampfer, der bei 85°C und 70 mbar betrieben wurde. Es wurden kontinuierlich 400 g/h organischer Austrag (> 97 GC-Fl.% Ethyloctinol, bis zu 1,3 GC-Fl.% des entsprechenden Acetylendiols) in die Hydrierstufe weitergeleitet. Die abgetrennte wässrige Phase enthielt neben Kaliumhydrogencarbonat Spuren an
- 30 Ammoniumhydrogencarbonat.

b) Partialhydrierung:

- 35 Der Versuch wurde in einer kontinuierlichen Apparatur mit zwei Rohrreaktoren durchgeführt. Der erste Reaktor wurde in Sumpffahrweise unter Rückführung mit einer Flüssigkeitsquerschnittsbelastung von 200 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ und einer Wasserstoffquerschnittsbelastung von 200 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ bei einem Gesamtdruck von 7 bar betrieben. Die Eindüsung des Kreisgases erfolgte über eine Treibstrahldüse. Dem Wasserstoff im ersten Reaktor
- 40 wurde so viel CO zugegeben, dass die CO-Konzentration im Kreisgas 300 bis 500 ppm betrug. Die Temperatur im ersten Reaktor betrug 94°C. Die Zufuhrmenge zum ersten Reaktor an Roh-Ethyloctinol betrug 300 – 400 g/h. Im ersten Reaktor wurde ein Pd-

Dünnschichtkatalysator mit Ag-Dotierung eingesetzt, der einen Metallgehalt von 280 mg Pd/m² und 70 mg Ag/m² auf Kanthal-Gewebe (Werkstoffnummer 1.4767) hatte. Der zweite Reaktor wurde in Sumpffahrweise im geraden Durchgang bei 5,5 bar und 76°C betrieben. Die Zufuhrmenge an Austrag aus dem ersten Reaktor wurde über den Stand eines Gas-Flüssig-Abscheiders geregelt. Im zweiten Reaktor wurde ein Pd-Dünnschichtkatalysator mit Bi-Dotierung eingesetzt. Der Austrag des zweiten Reaktors wurde kontinuierlich zur destillativen Aufarbeitung weitergeleitet. In der kontinuierlichen Hydrierung wurde bei einem Umsatz von mindestens 99,7 % eine Selektivität von mindestens 96,4 % bezüglich 4-Ethyl-oct-1-en-3-ol dauerhaft erreicht. Dabei wurden maximal 1,1 % des gesättigten Alkohols 4-Ethyl-octan-3-ol (Folgeprodukt der Hydrierung) im Austrag gefunden.

Die in diesem Beispiel beschriebenen Dünnschichtkatalysatoren wurden durch Tränkung von Metallgewebe erhalten, wie z.B. in EP-A2-1 256 560 (BASF AG) beschrieben.

Bilanzierung der Ethinylierung von 2-Ethylhexanal:

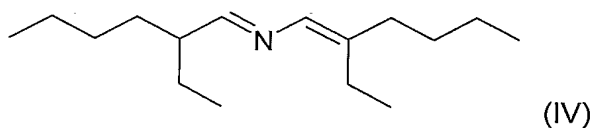
Über die Ethinylierung wurden insgesamt drei Massenbilanzen gefahren. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

Bilanzdauer [h]	U (Ethylhexanal) [%]	S (Ethyl-octinol) [%]	A (Ethyl-octinol) [%]
48	98,4	90,9	89,5
120	99,5	91,6	91,2
120	99,4	90,9	90,4

(U = Umsatz, S = Selektivität, A = Ausbeute)

Die Bilanzergebnisse zeigen, dass die Ethinylierung von 2-Ethylhexanal mit sehr guten Ausbeuten (91,2 %) und Selektivitäten (91,6 %) durchzuführen ist. Im Vergleich zu der Ethinylierung von Ketonen, wie z.B. Tetrahydrogeranylaceton (THGAC) und Hexahydrofarnesylaceton (HEX), wird der Aldehyd 2-Ethylhexanal überraschenderweise mit hoher Selektivität annähernd zu 100 % umgesetzt.

Die Bildung des Imins



wurde nur im Spurenbereich (< 0,02 GC-Fl.%) beobachtet.

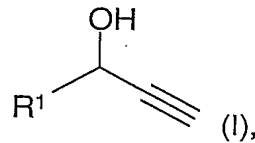
Hochsieder-Analyse:

- 5 Die Hochsiederbestimmung durch Vakuum-Kugelrohr-Destillation des Edukts Ethylhexanal und von Austrägen aus der Ethinylierung lieferte keinen Hinweis auf vermehrte Hochsiederbildung: Edukt: 0,1 Gew.%, Austräge Ethinylierung: $\leq 0,2$ Gew.% Rückstand). Auch in der GC- und GC-MS-Analytik konnten keine Aldol-Kondensationsprodukte identifiziert werden.

Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols und eines Allylalkohols

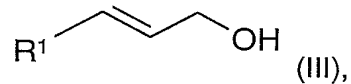
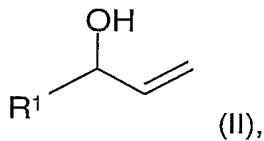
Zusammenfassung

- 5 Verfahren zur Herstellung eines Propargylalkohols der Formel I



- 10 in der R¹ einen C₁₋₃₀-Alkyl-, C₃₋₈-Cycloalkyl-, C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl-, C₆₋₁₄-Aryl-, C₇₋₂₀-Alkoxyaryl-, C₇₋₂₀-Aralkyl-, C₇₋₂₀-Alkylaryl-Rest oder H bedeutet, indem man einen entsprechenden Aldehyd der Formel R¹-CHO mit Acetylen in Gegenwart von Ammoniak und einer katalytischen Menge eines Alkalimetallhydroxids, Erdalkalimetallhydroxids oder Alkalimetallalkoholats umsetzt, sowie

- 15 Verfahren zur Herstellung eines Allylalkohols der Formeln II und III



ausgehend von dem erfindungsgemäß hergestellten Propargylalkohol I.